



(11) **EP 1 022 282 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
26.07.2000 Patentblatt 2000/30

(51) Int. Cl.⁷: **C07F 15/00, C07C 6/04**

(21) Anmeldenummer: **00100475.3**

(22) Anmeldetag: **11.01.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
 Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

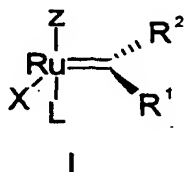
(30) Priorität: **22.01.1999 DE 19902439**

(71) Anmelder:
Aventis Research & Technologies GmbH & Co.
KG
65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
 • **Herrmann, Wolfgang Anton, Prof. Dr.**
85354 Freising (DE)
 • **Kohl, Florian J.**
80798 München (DE)
 • **Weskamp, Thomas**
80805 München (DE)

(54) **Homo- und heterobimetallische Alkylidenkomplexe des Rutheniums mit N-heterocyclischen Carbenliganden und deren Anwendung als hochaktive, selektive Katalysatoren für die Olefin-Metathese**

(57) Die Erfindung betrifft Komplexverbindungen des Rutheniums der allgemeinen Strukturformel I



in der X ein anionischer Ligand ist,
 Z einen ein- bis dreizähnigen Liganden darstellt, der ein Metall enthält und nichtionisch an das Rutheniumzentrum gebunden ist,
 R¹ und R² gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind und für Wasserstoff oder/und eine Kohlenwasserstoffgruppe stehen, aber auch einen Cyclus ausbilden können, und
 Ligand L ein N-heterocyclisches Carben ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung von acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und von cyclischen Olefinen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen und die Verwendung von mindestens einer Komplexverbindung gemäß Formel I in der Olefin-Metathese.

EP 1 022 282 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft homo- und heterobimetallische Alkyidenkomplexe des Rutheniums mit N-heterocyclischen Carbenliganden und ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch Olefin-Metathese aus acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und aus cyclischen Olefinen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen, wobei mindestens eine dieser bimetalischen Alkyidenkomplexverbindungen als Katalysator eingesetzt wird.

[0002] Übergangsmetallkatalysierte C-C-Verknüpfungen gehören zu den wichtigsten Reaktionen der organischen Synthesechemie. In diesem Zusammenhang stellt die Olefin-Metathese einen wesentlichen Bestandteil dar, da mittels dieser Reaktion nebenproduktfrei Olefine synthetisiert werden können. Die Olefin-Metathese besitzt dabei nicht nur hohes Potential auf dem Sektor der präparativen, organischen Synthese wie z.B. für die Ringschlußmetathese (RCM), die Ethenolyse oder die Metathese acyclischer Olefine, sondern auch in der Polymerchemie wie z.B. für die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP), die acyclische Dienmetathese (ADMET) oder Alkinpolymerisation.

[0003] Seit ihrer Entdeckung in den 50er Jahren konnten mehrere großtechnische Prozesse realisiert werden. Dennoch avancierte die Olefin-Metathese erst in jüngster Zeit durch die Entdeckung neuer Katalysatoren zu einer breit anwendbaren Synthesemethode (Übersichtsartikel siehe: J. C. Mol in: B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, VCH, Weinheim, 1996, S.318-332; M. Schuster, S. Blechert, Angew. Chem. 1997, 109, 2124-2144; Zahlreiche, grundlegende Arbeiten haben wesentlich zum Verständnis dieser Übergangsmetallkatalysierten Reaktion beigetragen, bei der ein Austausch von Alkydeneinheiten zwischen Olefinen erfolgt. Der allgemein akzeptierte Mechanismus beinhaltet Metallalkyidenkomplexe als aktive Spezies. Diese reagieren mit Olefinen zu Metallacyclobutanintermediaten, die unter Cycloreversion wieder Olefine und Alkyidenkomplexe generieren. Die Isolierung von metatheseaktiven Alkyiden- und Metallacyclobutankomplexen untermauern diese mechanistischen Vorstellungen.

[0004] Zahlreiche Beispiele finden sich vor allem in der Komplexchemie des Molybdäns und Wolframs. Speziell durch Arbeiten von Schrock wurden wohldefinierte Alkyidenkomplexe erhalten, die in ihrer Reaktivität kontrollierbar sind (J. S. Murdzek, R. R. Schrock, Organometallics 1987, 6, 1373-1374). Die Einführung einer chiralen Ligandsphäre an diesen Komplexen ermöglichte die Synthese von Polymeren mit hoher Taktizität (K. M. Totland, T. J. Boyd, G. C. Lavoie, W. M. Davis, R. R. Schrock, Macromolecules 1996, 29, 6114-6125). Chirale Komplexe gleichen Strukturtyps wurden auch in der Ringschluß-Metathese mit Erfolg eingesetzt (O. Fujimura, F. J. d. I. Mata, R. H. Grubbs, Organometallics 1996, 15, 1865-1871; J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4041-4042). Nachteilig stellt sich jedoch die hohe Empfindlichkeit gegenüber funktionellen Gruppen, Luft und Wasser heraus.

[0005] In jüngster Zeit haben sich phosphorhaltige Komplexsysteme des Rutheniums etabliert (R. H. Grubbs, S. T. Nguyen, L. K. Johnson, M. A. Hillmyer, G. C. Fu, WO 96/04289, 1994; P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, Angew. Chem., 1995, 107, 2179-2181; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2039-2041; R. H. Grubbs, E. L. Dias, Organometallics, 1998, 17, 2758). Aufgrund des elektronenreichen, "weichen" Charakters später Übergangsmetalle besitzen diese Komplexe eine hohe Toleranz gegenüber harten, funktionellen Gruppen. Dies wird beispielsweise durch ihren Einsatz in der Naturstoffchemie (RCM von Dienen) demonstriert (Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, Angew. Chem. 1997, 109, 170-172; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997, 36, 166-168; D. Meng, P. Bertinato, A. Balog, D. S. Su, T. Kamenecka, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 2733-2734; D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Böhm, M. Cordes, Angew. Chem. 1997, 109, 543-544; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997, 36, 523-524; A. Fürstner, K. Langemann, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 9130-9136).

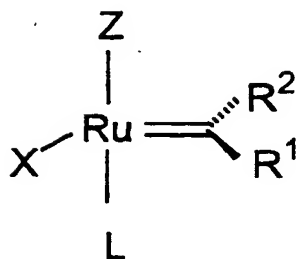
[0006] Die Variationsbreite der verwendeten Phosphanliganden ist jedoch aufgrund sterischer und elektronischer Faktoren sehr limitiert. Lediglich stark basische, sterisch anspruchsvolle Alkylphosphane wie Tricyclohexyl-, Triisopropyl- und Tricyclopentylphosphan eignen sich für die Metathese acyclischer Olefine und wenig gespannter Ringsysteme. Demnach sind diese Katalysatoren nicht in ihrer Reaktivität einstellbar. Auch chirale Komplexe dieses Strukturtyps konnten nicht realisiert werden.

[0007] Es konnte von den Erfindern der vorliegenden Erfindung bereits gezeigt werden, daß durch die Einführung von N-heterocyclischen Carbenen als Liganden nicht nur die Aktivität dieser Systeme gesteigert werden kann, sondern auf Grund der wesentlich variablen Ligandsphäre auch neuartige Steuermöglichkeiten wie z.B. in bezug auf Chiralität, Taktizität oder Regulierung der Aktivität zugänglich werden (T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, Angew. Chem. 1998, 110, 2631-2633; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998, 37, 2490-2493).

[0008] Die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wird aber in allen Rutheniumsystemen nach wie vor mit einer im Vergleich zu Molybdän und Wolfram deutlich verminderten Aktivität bezahlt.

[0009] Aus diesen Gründen bestand die Aufgabe, maßgeschneiderte Metathesekatalysatoren zu entwickeln, die sich neben ihrer hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und einer variablen Ligandsphäre durch deutlich gesteigerte Aktivitäten auszeichnen.

[0010] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Komplexverbindung des Rutheniums der allgemeinen Strukturformel I,



in der X ein anionischer Ligand ist,

in der Z einen ein- bis dreizähligen Liganden darstellt, der ein Metall enthält und nicht-ionisch an das Rutheniumzentrum gebunden ist,

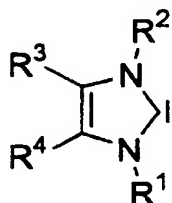
in der R¹ und R² gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, aber auch einen Cyclus ausbilden können,

in der R¹ und R² für Wasserstoff oder/und für eine Kohlenwasserstoffgruppe stehen,

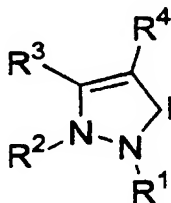
wobei die Kohlenwasserstoffgruppen gleich oder unabhängig voneinander verschieden aus einem geradkettigen oder verzweigten oder/und cyclischen Rest aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkynylresten mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Arylresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen und Silylresten bestehen,

wobei in den Kohlenwasserstoff- oder/und Silylgruppen die Wasserstoffatome teilweise oder gänzlich durch eine Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Metallocenyl-, Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio- oder/und Sulfonylgruppe einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden ersetzt sein können,

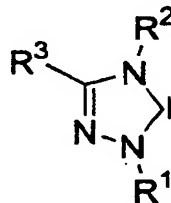
in der Ligand L ein N-heterocyclisches Carben der allgemeinen Formeln II - V ist,



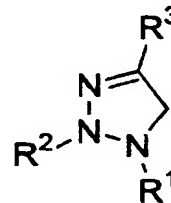
II



III



IV



V

wobei R¹, R², R³ und R⁴ in den Formeln II, III, IV und V gleich oder unabhängig voneinander verschieden für Wasserstoff oder/und für eine Kohlenwasserstoffgruppe stehen,

wobei die Kohlenwasserstoffgruppen gleich oder unabhängig verschieden voneinander aus cyclischen, geradkettigen oder/und verzweigten Resten aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkynylresten mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Arylresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bestehen, bei denen gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff durch funktionelle Gruppen ersetzt sein kann, und wobei gegebenenfalls R³ und R⁴ für Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio-, Silyl- oder/und Sulfonylgruppe einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden stehen kann.

[0011] Die erfindungsgemäß aufgebauten Alkylidenkomplexverbindungen mit einem N-heterocyclischen Carbenliganden in Kombination mit einem ein- bis dreizähligen Liganden Z sind hochaktive Katalysatoren für die Olefin-Metathese. Sie sind besonders kostengünstig. Die Olefin-Metathese mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnet sich neben einer hohen Toleranz gegenüber unterschiedlichsten funktionellen Gruppen und ihrer Variationsvielfalt in der Ligandensphäre insbesondere durch eine große Aktivität aus.

[0012] Durch Variation des präparativ einfach zugänglichen N-heterocyclischen Carbenliganden L können Aktivität und Selektivität gezielt gesteuert, und darüber hinaus kann Chiralität auf einfache Art und Weise eingeführt werden.

[0013] So können in den allgemeinen Formeln II, III, IV und V der Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffgruppen R¹, R², R³ und R⁴ teilweise oder gänzlich durch Halogen-, insbesondere Chlor, Brom oder Jod, Nitro-, Nitroso-,

Hydroxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio-, Sulfonyl-, oder/und Metallocenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden ersetzt sein.

[0014] Beispiele für funktionelle Gruppen als geeignete substituierte Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können sein Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 2-Acetyethylaminomethyl, Ethoxyethyl, Polyether, Ethoxyacetyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Kaliumcarboxylat, Isopropylaminocarbonylmethyl.

[0015] R^1 und R^2 können beispielsweise ausgewählt werden unter Resten Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Cyclohexyl, 1-Phenylethyl, 1-Naphthylethyl, 1-tert.-Butylethyl, tert. Butyl, Phenyl, gegebenenfalls substituiert mit Nitro-, Amino-, Hydroxy- oder/und Carboxylgruppen, Mesityl, Toly und Naphthyl. Soweit Chiralität gegeben ist, können die

Reste auch in (R) und (S)-Form vorliegen.

[0016] Als Beispiele für R^3 und R^4 können Wasserstoff, Methyl, Ethyl und Phenyl, gegebenenfalls substituiert mit einer Nitro-, Amino- Hydroxy oder/und Carboxylgruppe genannt werden. In diesen Formeln können R^3 und R^4 auch ein anneliertes Ringsystem bilden.

[0017] Die Liganden L der allgemeinen Formeln II, III, IV oder/und V können zentrale, axiale oder/und planare Chiralität aufweisen.

[0018] In der allgemeinen Formel I steht Z für einen ein- bis dreizählige Liganden $L'_nMX'_m$ wobei $n = 0$ bis 4, $m = 0$ bis 6 und $m + n \neq 0$ ist, L' gleich oder unabhängig verschieden voneinander ausgewählt sein kann unter π -gebundenen, ungesättigten carbocyclischen Kohlenwasserstoffen und neutralen Elektronendonoren, X' gleich oder unabhängig verschieden voneinander für einen anionischen Liganden aus der Gruppe von Halogenid, Pseudohalogenid, Tetraphenylborat, perhalogeniertes Tetraphenylborat, Tetrahalogenoborat, Hexahalogenophosphat, Hexahalogenoantimonat, Trihalogenmethansulfonat, Alkoxid, Thiolat, Carboxylat, Tetrahalogenoaluminat, Tetracarbonylcobaltat, Hexahalogenoferrat(III), Tetrahalogenoferrat(III) oder/und Tetrahalogenopalladat(II) stehen kann und M für ein Metall steht.

[0019] Bevorzugte Beispiele für L' sind Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl oder anders substituierte Cyclopentadienylreste, Benzol und substituierte Benzole, beispielsweise Cymol, sowie Phosphane, Phosphite, Amine, Imine, Nitrile, N-heterocyclische Carbene und Carbonyl.

[0020] Bevorzugte Beispiele für X' sind Halogenid, insbesondere Chlor, Brom oder Jod, Pseudohalogenid, Alkoxid, Thiolat, Amid- und Carboxylat.

Stellt das Halogenid einen Substituenten in einer der vorstehend genannten Verbindungen dar, ist Chlorid bevorzugt.

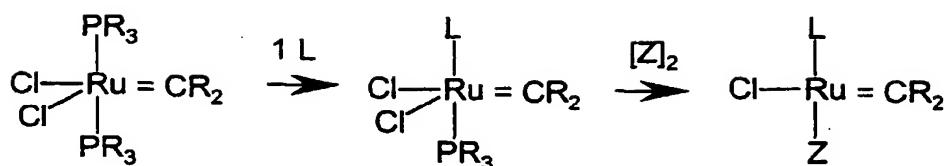
[0021] Das Metall M kann ausgewählt sein unter einem Metall der 1. bis 8. Nebengruppe und einem Metall der 1. bis 4. Hauptgruppe, insbesondere einem Metall der 1., 2., 6., 7. und 8. Nebengruppe sowie der 1. bis 4. Hauptgruppe, wobei Metalle der 8. Nebengruppe besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Beispiele sind Os, Ru, Ir, Rh, Fe und Pd für die 8. Nebengruppe, Re für die 7. Nebengruppe, Mo und W für die 6. Nebengruppe und B, Al und Si für die 3. und 4. Hauptgruppe.

[0022] Der anionische Ligand X der erfindungsgemäßen Komplexverbindung ist vorzugsweise ein Halogenid, Pseudohalogenid, Tetraphenylborat, perhalogeniertes Tetraphenylborat, Tetrahalogenoborat, Hexahalogenophosphat, Hexahalogenoantimonat, Trihalogenomethansulfonat, Alkoxid, Phenolat, Thiolat, Carboxylat, Tetrahalogenoaluminat, Tetracarbonyl-Cobaltat, Hexahalogenoferrat(III), Tetrahalogenoferrat(III) oder/und Tetrahalogenopalladat(II), wobei Halogenid, Pseudohalogenid, Tetraphenylborat, perfluoriertes Tetraphenylborat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Trifluormethansulfonat, Alkoxid, Phenolat, Carboxylat, Tetrachloroaluminat, Tetracarbonyl-Cobaltat, Hexafluoroferrat(III) Tetrachloroferrat(III) oder/und Tetrachloropalladat(II) bevorzugt sind und wobei unter den Pseudohalogeniden Cyanid, Rhodanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat und Isothiocyanat bevorzugt sind, wobei als Halogenid vorzugsweise Chlor, Brom oder auch Jod eingesetzt werden.

[0023] Vorzugsweise weisen die Alkylreste, Alkenylreste, Alkinyreste bzw. die Alkylreste, Alkenylreste, Alkinyreste in den Formeln I bis VI 1 bzw. 2 bis 20 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 1 bzw. 2 bis 12 Kohlenstoffatome, auf.

[0024] In der allgemeinen Strukturformel I der Komplexverbindung stehen R^1 bis R^2 bevorzugt für Wasserstoff, substituierte oder/und nichtsubstituierte Alkyl-, Alkenyl- oder/und Arylreste, X bevorzugt für Halogenid-, Alkoxid- oder/und Carboxylationen sind und L bevorzugt für ein N-heterocyclisches Carben der allgemeinen Formel II.

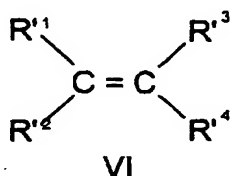
[0025] Die Synthese der Komplexe erfolgt üblicherweise durch Ligandensubstitution entsprechender Phosphankomplexe. Diese können entsprechend der Reaktionsgleichung in einem ersten Schritt selektiv einfach aber auch zweifach substituiert werden und anschließend in einem zweiten Schritt beispielsweise mit dem entsprechendem Dimeren von Z zur erfindungsgemäßen Komplexverbindung reagieren:



[0026] Die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen erweisen sich als äußerst effiziente Katalysatoren in der Olefin-Metathese. Die ausgezeichnete Metatheseaktivität wird durch mehrere Beispiele verschiedener metathetischer Reaktionen in den Beispielen demonstriert.

[0027] Deshalb umfaßt diese Erfindung auch die Verfahren aller Olefin-Metathese-Reaktionen wie Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP), Metathese acyclischer Olefine, Ethanololyse, Ringschlußmetathese (RCM), acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) und Depolymerisation olefinischer Polymere. Die hohe Stabilität und Toleranz der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen gegenüber funktionellen Gruppen, insbesondere Gruppen von Alkoholen, Aminen, Thiolen, Ketonen, Aldehyden, Carbonsäuren, Estern, Amiden, Ethern, Silanen, Sulfiden und Halogenen erlaubt die Anwesenheit derartiger funktioneller Gruppen während der Metathesereaktion.

[0028] Die Aufgabe wird ferner durch ein Verfahren zur Herstellung von acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und von cyclischen Olefinen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen jeweils entsprechend der allgemeinen Formel VI



aus acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und aus cyclischen Olefinen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen jeweils entsprechend der allgemeinen Formel VII durch Olefin-Metathese-Reaktion in Gegenwart mindestens einer der vorstehend beschriebenen Komplexverbindungen gelöst, wobei $\text{R}'^1, \text{R}'^2, \text{R}'^3$ und R'^4 in der allgemeinen Formel VI für Wasserstoff oder/und Kohlenwasserstoffgruppen stehen,

wobei die Kohlenwasserstoffgruppe aus gleich oder unabhängig voneinander verschieden geradkettigen, verzweigten oder/und cyclischen Resten aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkynylresten mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Arylresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, Metallo-
ceny- oder/und Silylresten besteht, bei denen gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff durch eine funktionelle Gruppe ersetzt sein kann,

wobei gegebenenfalls $\text{R}'^1, \text{R}'^2, \text{R}'^3$ und R'^4 für Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio-, Sulfonyl- oder/und Metallocenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden stehen können.

[0029] Vorzugsweise sind in den eingesetzten oder/und in den herzustellenden Olefinen eine oder/und mehrere Doppelbindungen enthalten. Insbesondere können $\text{R}'^1, \text{R}'^2, \text{R}'^3$ und R'^4 in den Olefinen der allgemeinen Formel VI paarweise einen Cyclus ausbilden.

[0030] In den Olefinen der allgemeinen Formel VI kann der Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffgruppen $\text{R}'^1, \text{R}'^2, \text{R}'^3$ und R'^4 teilweise oder gänzlich durch Halogen-Silyl-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio-, Sulfonyl- oder/und Metallocenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden ersetzt.

[0031] Für $\text{R}'^1, \text{R}'^2, \text{R}'^3$ und R'^4 sowie für Substituenten des Wasserstoffs können die gleichen Beispiele genannt werden wie in bezug auf die Formeln I bis V vorstehend aufgeführt.

[0032] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Prozeß mit oder ohne Lösungsmittel, jedoch vorzugsweise mit organischen Lösungsmitteln, durchgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Zusatz einer Brönstedt-Säure, vorzugsweise von HCl , HBr , HI , HBF_4 , HPF_6 , oder/und Trifluoressigsäure, oder/und unter Zusatz einer Lewis-Säure, vorzugsweise von BF_3 , AlCl_3 oder/und ZnI_2 , durchgeführt werden.

Damit wird es erstmals überraschenderweise möglich, mit großer Katalysatoraktivität die verschiedensten Olefine indi-

viduell auf unterschiedliche Eigenschaften aufgrund einfacher Variation der Katalysebedingungen oder/und der Katalysatoren maßgeschneidert zu erhalten, nicht zuletzt da das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Olefinen eine unerwartet hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweist.

5 Beispiele

[0033] Die folgenden Beispiele belegen die Erfindung, schränken sie aber nicht in ihrer Breite ein.

1) Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexverbindung

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

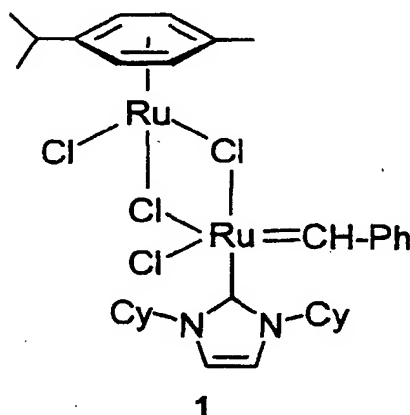
[0034] 1 mmol $\text{RuCl}_2(\text{di-R-imidazolin-2-yliden})_2(\text{CHPh})$ oder $\text{RuCl}_2(\text{di-R-imidazolin-2-yliden})(\text{PCy}_3)(\text{CHPh})$ worin R für einen beliebigen Rest steht, werden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einer Lösung von 1 mmol $[\text{LMX}'_2]_2$ in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Reaktionslösung wird etwa 15 bis 180 min bei Raumtemperatur RT gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Komplex mit einem Toluol/Pentan-Gemisch gewaschen und mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Die Umsetzungen verlaufen in den angegebenen Zeiträumen quantitativ.

[0035] Nach der angegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden folgende Verbindungen hergestellt:

Katalysator 1)

[0036]



Edukte: $\text{RuCl}_2(\text{di-cyclohexyl-imidazolin-2-yliden})(\text{PCy}_3)(\text{CHPh})$ und $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$

Reaktionszeit: 2 h

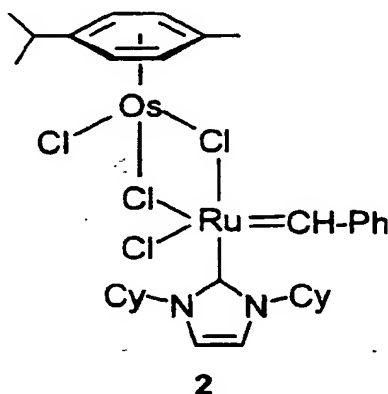
Elementaranalyse für $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Ru}_2$:	berechnet	C 48.00,	H 5.54,	N 3.50
	gefunden	C 48.11;	H 5.61;	N 3.52.

^1H NMR (CD_2Cl_2 /25°C): δ = 21.14 (1H, s, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.89 (2H, d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, o-H von C_6H_5), 7.67 (1H, t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, p-H von C_6H_5), 7.22 (2H, t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, m-H von C_6H_5), 7.09 (1H, s, NCH), 6.65 (1H, s, NCH), 5.70 (1H, m, CH von NC_6H_{11}), 5.53, 5.50, 5.43, und 5.28 (alle 1H, d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.7 Hz, CH von p-Cymol) 3.05 (1H, m, CH von NC_6H_{11}), 2.85 (1H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ von p-Cymol), 2.34 (3H, s, CH_3 von p-Cymol), 1.82-0.91 (20H, alle m, CH_2 von NC_6H_{11}), 1.41 (3H, d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ von p-Cymol), 1.27 (3H, d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ von p-Cymol). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 /25 °C): δ = 319.4 ($\text{Ru}=\text{CH}$), 165.2 (NCN), 154.0 (ipso-C von C_6H_5), 131.4, 130.7, und

128.7 (*o*-C, *m*-C, und *p*-C von C₆H₅), 119.1 und 118.0 (NCH), 101.3, 96.8, 81.3, 80.6, 79.7, und 79.4 (*p*-Cymol), 58.9 und 56.7 (CH von NC₆H₁₁), 36.0, 34.9, 31.3, 25.8, 25.4, und 22.3 (CH₂ von NC₆H₁₁), 30.8 (CH(CH₃)₂ von *p*-Cymol), 22.2 und 21.9 (CH(CH₃)₂ von *p*-Cymol), 18.8 (CH₃ von *p*-Cymol).

5 Katalysator 2)

[0037]



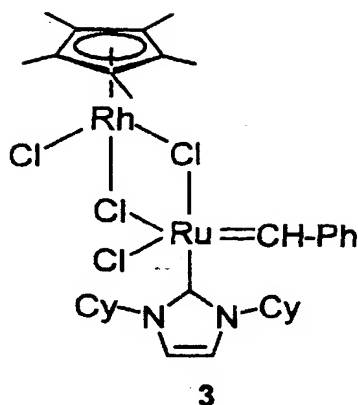
Edukte: RuCl₂(di-cyclohexyl-imidazolin-2-yliden)₂(CHPh) und [(*p*-Cymol)OsCl₂]₂
Reaktionszeit: 3 h

Elementaranalyse für C ₃₂ H ₄₄ Cl ₄ N ₂ OsRu:	berechnet	C 43.14,	H 4.98,	N 3.15
	gefunden	C 43.31;	H 5.11;	N 3.13.

¹H NMR (CD₂Cl₂/ 25 °C): δ = 21.21 (1H, s, Ru=CH), 7.91 (2H, d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, *o*-H von C₆H₅), 7.72 (1H, t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, *p*-H von C₆H₅), 7.24 (2H, t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, *m*-H von C₆H₅), 7.04 (1H, s, NCH), 6.69 (1H, s, NCH), 5.70 (1H, m, CH von NC₆H₁₁), 6.08 (1H, d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, CH von *p*-Cymol), 5.95 (1H, d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, CH von *p*-Cymol), 5.75 (2H, app t, ³J_{HH} = 5.9 Hz, CH von *p*-Cymol), 3.07 (1H, m, CH von NC₆H₁₁), 2.83 (1H, m, CH(CH₃)₂ von *p*-Cymol), 2.34 (3H, s, CH₃ von *p*-Cymol), 1.90-0.85 (20H, alle m, CH₂ von NC₆H₁₁), 1.39 (3H, d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂ von *p*-Cymol), 1.33 (3H, d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂ von *p*-Cymol). ¹³C NMR (CD₂Cl₂/25 °C): δ = 319.7 (Ru=CH), 165.0 (NCN), 153.9 (*ipso*-C von C₆H₅), 131.2, 130.7, und 128.6 (*o*-C, *m*-C, und *p*-C von C₆H₅), 119.3 und 118.1 (NCH), 96.5, 91.5, 71.6, 71.4, 70.4, und 69.7 (*p*-Cymol), 58.8 und 56.5 (CH von NC₆H₁₁), 35.8, 35.3, 31.2, 25.9, 25.2, und 22.7 (CH₂ von NC₆H₁₁), 31.2 (CH(CH₃)₂ von *p*-Cymol), 22.2 und 22.1 (CH(CH₃)₂ von *p*-Cymol), 18.7 (CH₃ von *p*-Cymol).

Katalysator 3)

[0038]



Edukte: $\text{RuCl}_2(\text{di-cyclohexyl-imidazolin-2-yliden})_2(\text{CHPh})$ und $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]$
 Reaktionszeit: 15 min

Elementaranalyse für $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{RhRu}$:	berechnet	C 47.88,	H 5.65,	N 3.49
	gefunden	C 47.99,	H 5.70,	N 3.45.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/25^\circ\text{C}$): $\delta = 21.20$ (1H, s, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.95 (2H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, *o*-H von C_6H_5), 7.67 (1H, t $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, *p*-H von C_6H_5), 7.25 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, *m*-H von C_6H_5), 7.09 (1H, s, NCH), 6.68 (1H, s, NCH), 6.57 (1H, m, CH von NC_6H_{11}), 2.97 (1H, m, CH von NC_6H_{11}), 1.85-0.86 (20H, alle m, CH_2 von NC_6H_{11}), 1.74 (15H, s, CH_3 von Cp^*). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/25^\circ\text{C}$): $\delta = 319.3$ ($\text{Ru}=\text{CH}$), 164.4 (NCN), 153.5 (*ipso*-C von C_6H_5), 131.2, 130.4, und 128.7 (*o*-C, *m*-C, und *p*-C von C_6H_5), 118.9 und 118.3 (NCH), 94.3 (d, $J_{\text{RHC}} = 7.5$ Hz, CCH_3 von Cp^*), 58.3 und 56.4 (CH von NC_6H_{11}), 35.2, 34.1, 33.3, 25.8, 22.4, 21.2 (CH_2 von NC_6H_{11}), 9.31 (CH_3 von Cp^*).

2 - 4) Anwendung der erfindungsgemäßen Komplexverbindung bei der OlefinMetathese

[0039] Die im folgenden aufgeführten Beispiele demonstrieren das Potential der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen in der Olefinmetathese. Der Vorteil dieser erfindungsgemäßen Komplexverbindungen verglichen mit bekannten phosphorhaltigen Systemen liegt in der deutlich gesteigerten Aktivität insbesondere in der Ringöffnenden Metathesepolymerisation. Dadurch können Olefine effektiv metathetisiert werden, die sonst nicht oder nur schwer einer Metathesereaktion unterzogen werden können.

2) Ringöffnende Metathesepolymerisation

[0040] Als Beispiele dienen Norbornen, funktionalisiertes Norbornen, 1,5-Cyclooctadien und Cyclopenten

2a) Ringöffnende Metathesepolymerisation von Norbornen

[0041] Zur Demonstration der Aktivität wurde Norbornen einer Ringöffnenden Metathesepolymerisation unterzogen.

Typischer Reaktionsansatz:

[0042] In einem Kolben werden 1.0 μmol der jeweiligen Komplexverbindung in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Reaktion wird durch Zugabe von 20.0 mmol Norbornen gestartet und nach gewisser Zeit durch Eingießen der Reaktionslösung in 500 ml Methanol (Ausfällen des gebildeten Polynorbornenamers) gestoppt. Das ausgefällte Polynorbornenamer wird durch Filtration isoliert und nach mehrmaligem Umfällen aus CH_2Cl_2 / Methanol oder Toluol / Methanol im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeutebestimmung erfolgt gravimetrisch.

[0043] Die Katalysatoren, Reaktionszeiten, Ausbeuten und Turnover Frequencies (TOF) sind in Tab. 1 angegeben.

Katalysator	Monomer / Katalysator	Zeit [s]	Ausbeute [%]	TOF [h^{-1}]
1	20000	60	76	$9 \cdot 10^5$
2	20000	60	82	$1 \cdot 10^6$
3	20000	20	80	$3 \cdot 10^6$

Tab. 1 ROMP von Norbornen mit erfindungsgemäßen Komplexverbindungen.

2b) Ringöffnende Metathesepolymerisation von funktionalisierten Norbornenderivaten

[0044] Zur Demonstration der Aktivität und der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wurde Essigsäure-5-norbornen 2-yl-ester einer Ringöffnenden Metathesepolymerisation unterzogen.

Typischer Reaktionsansatz:

[0045] In einem Kolben werden 1.0 μmol der jeweiligen Komplexverbindung in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Reaktion wird durch Zugabe von 5.0 mmol Essigsäure-5-norbornen 2-yl-ester gestartet und nach gewisser Zeit durch Eingießen der Reaktionslösung in 500 ml Methanol (Ausfällen des gebildeten Polynorbornenamers) gestoppt. Das ausgefällte Polynorbornenamer wird durch Filtration isoliert und nach mehrmaligem Umfällen aus CH_2Cl_2 / Methanol oder Toluol / Methanol im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeutebestimmung erfolgt gravimetrisch.

[0046] Die Katalysatoren, Reaktionszeiten, Ausbeuten und TOFs sind in Tab. 2 angegeben.

Katalysator	Monomer / Katalysator	Zeit [s]	Ausbeute [%]	TOF [h ⁻¹]
1	5000	180	95	1 · 10 ⁵
2	5000	180	95	1 · 10 ⁵
3	5000	60	80	2 · 10 ⁵

Tab. 2 ROMP von Essigsäure-5-norbornen-2-yl-ester mit erfindungsgemäßen Komplexverbindungen.

2c) Ringöffnende Metathesepolymerisation von 1,5-Cyclooctadien

[0047] Zur Demonstration der Aktivität der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen wurden NMR-spektroskopisch kontrollierte Kinetiken der Ringöffnenden Metathesepolymerisation von 1,5-Cyclooctadien aufgenommen. Aufgrund seiner gegenüber Norbornen deutlich verringerten Ringspannung gilt 1,5-Cyclooctadien bereits als äußerst schwierig zu polymerisierendes Substrat.

Typischer Reaktionsansatz:

[0048] In einem NMR-Rohr werden 1.8 µmol der jeweiligen erfindungsgemäßen Komplexverbindung vorgelegt und in 0.55 ml CD₂Cl₂ gelöst (alternativ wird eine eingestellte Maßlösung verwendet). Anschließend wird die Polymerisationsreaktion durch Zugabe von 55 µl 1,5-Cyclooctadien (Monomer: Katalysator = 250 : 1) gestartet. Durch Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren wird der Fortgang der Reaktion verfolgt.

Durch Integration der zeitabhängigen Signale von Produkt (Polycyclooctadienamer) und Edukt (Cyclooctadien) ergeben sich die zeitabhängigen Ausbeuten an Polycyclooctadienamer gemäß Abbildung 1 und die Turnover Frequencies (TOF), wie sie in Tab. 3 angegeben sind.

Komplex	Zeit [min]	Ausbeute [%]	TOF [h ⁻¹]
1	10.9	80	1100
2	9.1	80	1300
3	1.2	80	10000

Tab. 3 ROMP von 1,5-Cyclooctadien mit verschiedenen erfindungsgemäßen Komplexverbindungen unter NMR-Bedingungen.

[0049] Die hierbei erzielten TOFs liegen deutlich über denen bekannter Systeme. So weisen analoge Phosphansysteme, die gleichzeitig die aktivsten literaturbekannten Systeme auf Rutheniumbasis darstellen, unter gleichen Bedin-

gungen TOFs von 200 bis maximal 1000 h⁻¹ auf.

2d) Ringöffnende Metathesepolymerisation von Cyclopenten

- 5 [0050] Ähnlich wie 1,5-Cyclooctadien gilt Cyclopenten als äußerst schwierig zu polymerisierendes Substrat.

Typischer Versuchsansatz:

- 10 [0051] In einem Kolben werden 1.0 µmol der jeweiligen Komplexverbindung in 1 ml CH₂Cl₂ gelöst. Die Reaktion wird durch Zugabe von 5.0 mmol Cyclopenten gestartet und nach gewisser Zeit durch Eingießen der Reaktionslösung in 500 ml Methanol (Ausfällen des gebildeten Polycyclopentenamers) gestoppt. Das ausgefällte Polycyclopentenamer wird durch Filtration isoliert und nach mehrmaligem Umfällen aus CH₂Cl₂ / Methanol oder Toluol / Methanol im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeutebestimmung erfolgt gravimetrisch. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefasst.

15

20

25

30

35

Katalysator	Monomer / Katalysator	Zeit [min]	Ausbeute [%]	TOF [h ⁻¹]
1	5000	30	25	2500
2	5000	30	28	2800
3	5000	5	10	6000

Tab. 4. ROMP von Cyclopenten mit verschiedenen erfindungsgemäßen Komplexverbindungen.

3) Ringschlußmetathese

- 40 [0052] Das Potential der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen in der Ringschlußmetathese wird durch die Reaktion von 1,7-Octadien zu Cyclohexen unter Freisetzung von Ethylen veranschaulicht (Tab. 5)

Typischer Reaktionsansatz:

- 45 [0053] Eine Lösung von 6.3 µmol der jeweiligen Komplexverbindung in 2 ml 1,2-Dichlorethan wurde mit 0.45 mmol 1,7-Octadien versetzt. Nach 10 min bei 60 °C wurde das Reaktionsgemisch GC/MS-analytisch untersucht.

50

55

Katalysator	Monomer / Katalysator	Zeit [min]	Ausbeute [%]
1	50	10	> 98
2	50	10	> 98
3	50	10	> 98

Tab. 5 RCM von 1,7-Octadien mit verschiedenen erfindungsgemäßen Komplexverbindungen.

4) Metathese acyclischer Olefine

[0054] Das Potential der erfindungsgemäßen Komplexverbindungen in der Metathese acyclischer Olefine wird durch die Homometathese von 1-Octen zu 7-Tetradecen unter Freisetzung von Ethylen veranschaulicht (Tab. 6)

Typischer Reaktionsansatz:

[0055] Eine Lösung von 6.0 μmol der jeweiligen Komplexverbindung in 1 ml 1,2-Dichlorethan wurde mit 3.0 mmol 1-Octen versetzt. Nach 3 h bei 45 °C wurde das Reaktionsgemisch GC/MS-analytisch untersucht.

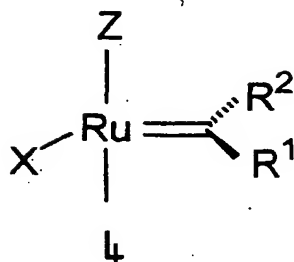
Katalysator	Monomer / Katalysator	Zeit [h]	Ausbeute [%]	E / Z
1	500	3	51	3.7
2	500	3	47	3.4
3	500	3	22	3.5

Tab. 6 Homometathese von 1-Octen mit verschiedenen erfindungsgemäßen Komplexverbindungen.

[0056] ROMP von 1,5-Cyclooctadien mit ertindungsgemäßen Komplexverbindungen: \diamond Komplexverbindung 3; Δ Komplexverbindung 1; und \circ $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})$ (P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, Angew. Chem., 1995, 107, 2179-2181; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2039-2041)

Patentansprüche

1. Komplexverbindungen des Rutheniums der allgemeinen Strukturformel I



in der X ein anionischer Ligand ist,

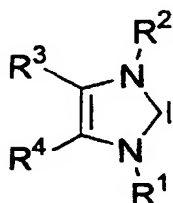
in der Z einen ein- bis dreizähligen Liganden darstellt, der ein Metall enthält und nicht-ionisch an das Rutheniumzentrum gebunden ist,

in der R¹ und R² gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind, aber auch einen Cyclus ausbilden können, in der R¹ und R² für Wasserstoff oder/und für eine Kohlenwasserstoffgruppe stehen,

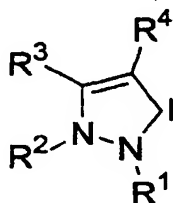
wobei die Kohlenwasserstoffgruppen gleich oder unabhängig voneinander verschieden aus einem geradkettigen oder verzweigten oder/und cyclischen Rest aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkylresten mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Arylresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen und Silylresten bestehen,

wobei in den Kohlenwasserstoff- oder/und Silylgruppen die Wasserstoffatome teilweise oder gänzlich durch eine Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkyl-, Metallocenyl-, Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio- oder/und Sulfonylgruppe einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden ersetzt sein können,

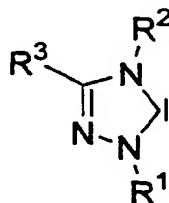
in der Ligand L ein N-heterocyclisches Carben der allgemeinen Formeln II - V ist,



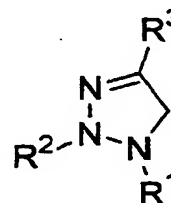
II



III



IV



V

wobei R¹, R², R³ und R⁴ in den Formeln II, III, IV und V gleich oder unabhängig voneinander verschieden für Wasserstoff oder/und für eine Kohlenwasserstoffgruppe stehen,

wobei die Kohlenwasserstoffgruppen gleich oder unabhängig verschieden voneinander aus cyclischen, geradkettigen oder/und verzweigten Resten aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkylresten mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Arylresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bestehen, bei denen gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff durch funktionelle Gruppen ersetzt sein kann, und wobei gegebenenfalls R³ und R⁴ für Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio- oder/und Sulfonylgruppe einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden stehen kann.

2. Komplexverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der anionische Ligand X ausgewählt ist unter Halogenid, Pseudohalogenid, Tetraphenylborat, perhalogeniertes Tetraphenylborat, Tetrahalogenoborat, Hexahalogenophosphat, Hexahalogenoantimonat, Trihalogenmethansulfonat, Alkoxid, Thiolat, Carboxylat, Tetrahalogenoaluminat, Tetracarbonylcobaltat, Hexahalogenoferrat(III), Tetrahalogenoferrat(III) und Tetrahalogenopalladat(II).

3. Komplexverbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Z einen ein- bis dreizähligen Ligan-

den $L'_nMX'_m$ darstellt,

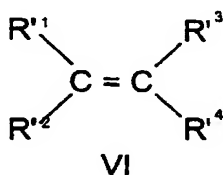
wobei $n=0$ bis 4, $m=0$ bis 6 und $m+n \neq 0$ ist,

wobei L' gleich oder unabhängig verschieden voneinander aus der Gruppe der π -gebundenen, ungesättigten carbocyclischen Kohlenwasserstoffe oder / und der Gruppe der neutralen Elektronendonoren ist.

wobei X' gleich oder unabhängig verschieden voneinander für einen anionischen Liganden aus der Gruppe von Halogenid, Pseudohalogenid, Tetraphenylborat, perhalogeniertes Tetraphenylborat, Tetrahalogenoborat, Hexahalogenophosphat, Hexahalogenoantimonat, Trihalogenmethansulfonat, Alkoxid, Thiolat, Carboxylat, Tetrahalogenoaluminat, Tetracarbonylcobaltat, Hexahalogenoferrat(III), Tetrahalogenoferrat(III) oder/und Tetrahalogenopalladat(II) steht,

und wobei M für ein Metall steht.

4. Komplexverbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß L' gleich oder unabhängig verschieden voneinander ausgewählt ist unter Cyclopentadienyl-, Pentamethylcyclopentadienyl- oder anders substituierten Cyclopentadienylrest, Benzol, substituierten Benzol, Phosphan, Phosphit, Amin, Imin, Nitril, N-heterocyclischen Carben und Carbonyl.
5. Komplexverbindungen nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß X' gleich oder unabhängig verschieden voneinander ausgewählt ist unter einem Halogenid, Pseudohalogenid, Alkoxid, Thiolat und Carboxylat.
6. Komplexverbindungen nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Metall der 1. bis 8. Nebengruppe oder der 1. bis 4. Hauptgruppe ist.
7. Komplexverbindungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß M ausgewählt ist unter Osmium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Eisen, Palladium, Rhenium, Molybdän, Wolfram, Bor, Aluminium und Silicium.
8. Komplexverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln II, III, IV und V der Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffgruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 teilweise oder gänzlich durch Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio-, Sulfonyl- oder/und Metallocenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden ersetzt sind.
9. Komplexverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln II, III, IV und V R^3 und R^4 ein anneliertes Ringsystem darstellen.
10. Verfahren zur Herstellung von acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und von cyclischen Olefinen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen jeweils entsprechend der allgemeinen Formel VI



aus acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und aus cyclischen Olefinen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen jeweils entsprechend der allgemeinen Formel VI durch Olefin-Metathese-Reaktion in Gegenwart mindestens eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9 eingesetzt wird und daß $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ und $R^{4'}$ in der allgemeinen Formel VI für Wasserstoff oder/und Kohlenwasserstoffgruppen stehen,

wobei die Kohlenwasserstoffgruppe gleich oder unabhängig voneinander verschieden aus geradkettigen, verzweigten oder/und cyclischen Resten aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkynylresten mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Arylresten mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, Metallocenyl- oder/und Silylresten besteht, bei denen gegebenenfalls mindestens ein Wasserstoff für eine funktionelle Gruppe stehen kann,

wobei gegebenenfalls $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ und $R^{4'}$ für Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio-, Sulfonyl- oder/und Metallocenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder

unabhängig voneinander verschieden stehen.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, daß in den eingesetzten oder/und herzustellenden Olefinen eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten sind.

12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 , R^3 und R^4 in den Olefinen der allgemeinen Formel VI paarweise, gleich oder unabhängig voneinander verschieden, einen Cyclus ausbilden.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß in den Olefinen der allgemeinen Formel VI der Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffgruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 teilweise oder gänzlich durch Halogen-, Silyl-, Nitro-, Nitroso-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Carbonyl-, Thio-, Sulfonyl- oder/und Metalloccenylgruppen einfach oder mehrfach, gleich oder unabhängig voneinander verschieden ersetzt sein können.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeß in Lösungsmittel durchgeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozeß in organischen Lösungsmitteln durchgeführt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren unter Zusatz einer Brönstedt-Säure durchgeführt wird.

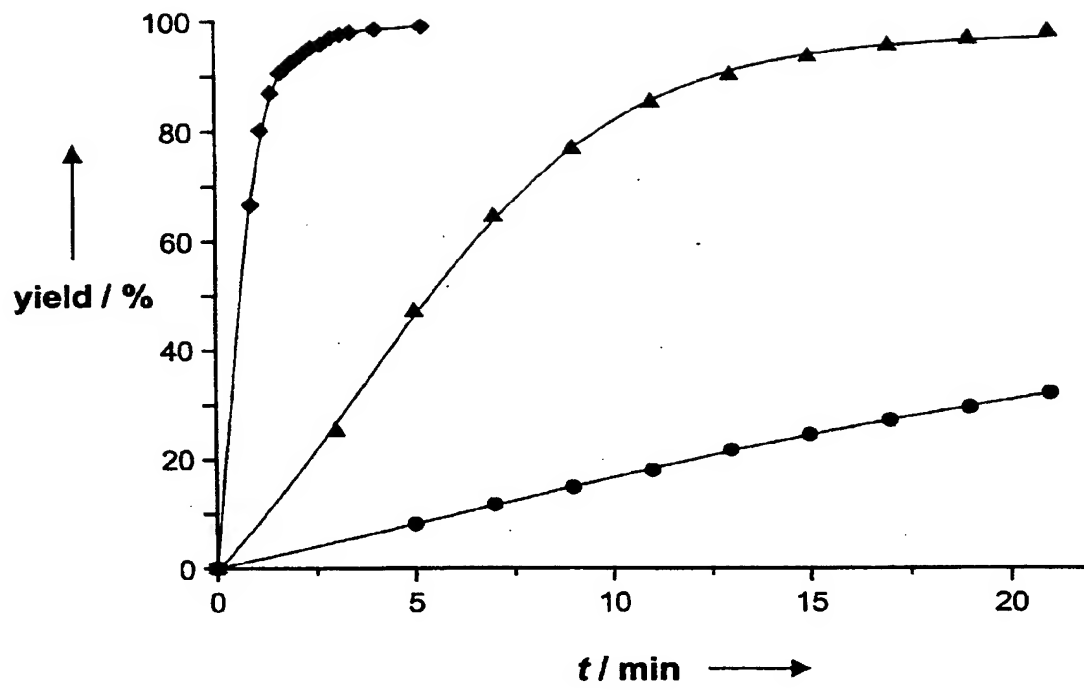
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Brönstedt-Säure ausgewählt ist unter HCl, HBr, HI, HBF_4 , HPF_6 und Trifluoressigsäure.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren unter Zusatz einer Lewis-Säure durchgeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Lewis-Säure ausgewählt ist unter BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 oder/und CuCl_2 .

20. Verwendung einer Komplexverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in der Olefin-Metathese.

Abbildung 1



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 022 282 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
08.08.2001 Patentblatt 2001/32

(51) Int Cl.7: **C07F 15/00, C07C 6/04**

(43) Veröffentlichungstag A2:
26.07.2000 Patentblatt 2000/30

(21) Anmeldenummer: **00100475.3**

(22) Anmeldetag: **11.01.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **22.01.1999 DE 19902439**

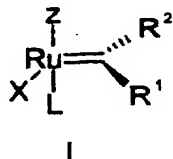
(71) Anmelder: **Aventis Research & Technologies
GmbH & Co. KG**
65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Herrmann, Wolfgang Anton, Prof. Dr.**
85354 Freising (DE)
• **Kohl, Florian J.**
80798 München (DE)
• **Weskamp, Thomas, Symyx Technologies**
Santa Clara, CA 95051 (US)

(74) Vertreter: **Ackermann, Joachim, Dr.**
Postfach 11 13 26
60048 Frankfurt am Main (DE)

(54) **Homo- und heterobimetallische Alkylidenkomplexe des Rutheniums mit N-heterocyclischen Carbenliganden und deren Anwendung als hochaktive, selektive Katalysatoren für die Olefin-Metathese**

(57) Die Erfindung betrifft Komplexverbindungen des Rutheniums der allgemeinen Strukturformel I



in der X ein anionischer Ligand ist,
Z einen ein- bis dreizähligen Liganden darstellt, der ein Metall enthält und nichtionisch an das Rutheniumzentrum gebunden ist,
R¹ und R² gleich oder unabhängig voneinander verschieden sind und für Wasserstoff oder/und eine Kohlenwasserstoffgruppe stehen, aber auch einen Cyclus ausbilden können, und
Ligand L ein N-heterocyclisches Carben ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung von acyclischen Olefinen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen oder/und von cyclischen Olefinen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen und die Verwendung von mindestens einer Komplexverbindung gemäß Formel I in der Olefin-Metathese.

EP 1 022 282 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 0475

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
D,A	WESKAMP, T. ET AL.: "a novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis" ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, Bd. 37, Nr. 18, 1998, Seiten 2490-2493, XP002168987 * das ganze Dokument *	1-20	C07F15/00 C07C6/04
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)
			C07F C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenon		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		7. Juni 2001	
Prüfer		Rinkel, L	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

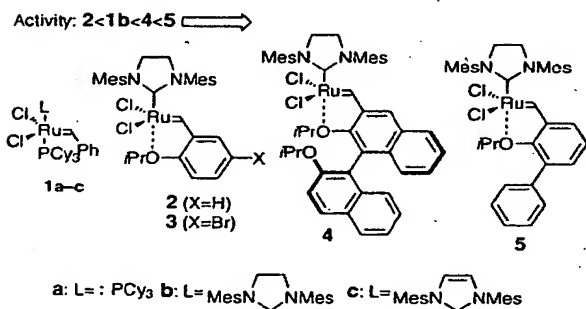
EPO FORM 1502 03/92 (P/4C/03)

A Highly Efficient Ruthenium Catalyst for Metathesis Reactions**

Karol Grela,* Syuzanna Harutyunyan, and Anna Michrowska

The development of accessible metathesis catalysts that combine high activity with excellent tolerance to a variety of functional groups has been key to the widespread application of olefin metathesis in organic synthesis. In spite of the general superb application profile of the ruthenium carbene **1a**, its limited thermal stability and the low activity towards substituted double bonds are major drawbacks.^[1]

Specifically, the preparation of substituted olefins with electron-withdrawing functionality (such as α,β -unsaturated carbonyl compounds, nitriles, sulfones, etc.) through cross metathesis (CM) with terminal alkenes remains a difficult task. The newly introduced highly active ruthenium alkylidene complexes with sterically demanding N-heterocyclic carbene (NHC)^[2] ligands have dramatically alleviated this limitation.^[2] Compounds of type **1b** and **1c** were found to be efficient catalysts in the reactions of previously metathesis-inactive substrates, including α,β -unsaturated olefins (Scheme 1).^[2,4]



Scheme 1. Evolution of ruthenium precatalysts for alkene metathesis. Cy = cyclohexyl; Mes = 2,4,6-trimethylphenyl.

Hoveyda and co-workers have recently established **2** as a remarkably robust complex, which promotes olefin metathesis by a "release–return" mechanism.^[5] Despite the fact that phosphane-free catalyst **2** was found to be more sluggish than **1b**,^[6] it has a superior general reactivity toward electron-deficient olefins.^[7] The fact that the ruthenium carbene **2** is air-stable and can be easily purified by standard silica-gel chromatography and recycled after the reaction is a particularly appealing facet of this chemistry.^[5,8]

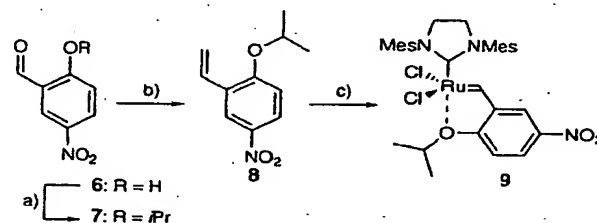
[*] Dr. K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska
Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences
Kasprzaka 44/52, P.O.B. 58, 01-224 Warsaw (Poland)
Fax: (+48) 22-632-6681
E-mail: grela@icho.edu.pl

[**] This work was supported by the State Committee of Scientific Research (Grant No. 4 T09A 136 22). The authors wish to thank the Alexander von Humboldt foundation for a donation of books and equipment, and Professor Mieczysław Mąkosza for helpful advice and encouragement.

Blechert and Wakamatsu have shown recently that the replacement of the isopropoxystyrene "ligand" in **2** by binol- or biphenyl-based styrene results in a large improvement in the activity of the catalyst, as complexes **4** and **5** are much more reactive than both **2** and the "second-generation" Grubbs catalyst **1b**.^[9]

During our project aimed at the preparation of the immobilized metathesis catalyst, we prepared the bromo analogue **3** of Hoveyda's catalyst **2**.^[10] Although the reactivity patterns of complexes **2** and **3** were in general similar, the latter system was visibly less reactive in some model reactions.^[4b] This result once again shows that even a small variation in the isopropoxystyrene "ligand" can result in a change in the activity of the catalyst. Impressed by results published recently by Blechert and Wakamatsu,^[9] we decided to investigate the electronic effects in the isopropoxystyrene "ligand" sphere of complex **2** which are not fully understood.^[11] At first, we decided to test whether a decrease in the electron density of the styrene part of **2** would result in increased catalyst reactivity.

As illustrated in Scheme 2, we used commercially available **6** as a starting material for preparation of the corresponding ruthenium carbene **9**. The green microcrystalline complex **9**



Scheme 2. Synthesis of catalyst **9**. a) *i*PrI, K₂CO₃, Cs₂CO₃ (cat.), DMF, 2 days, room temperature, 86%; b) Ph₃P=CH₂, THF, –78°C→RT, 1 h, 57%; c) **1b**, CuCl, CH₂Cl₂, 30°C, 1 h, 83%.

was easily obtained in good yield (83 %) by the reaction of **1b** (1 equiv) and CuCl (1 equiv) with styrene **8** (1 equiv), followed by routine flash chromatography. Having secured an efficient method for the preparation of complex **9**, we tested its catalytic activity. As the reactions of standard model substrates diallyltosylamide or diallylmalonate are too fast for an accurate measurement of their conversions,^[12] we decided to use more challenging ring-closing metathesis of **10a**. This model reaction showed that precatalyst **9** is significantly more reactive than **2** and **3** in the formation of trisubstituted double bonds (Figure 1). Notably, **9** is not only highly active but also stable, as it can be stored in air (+4°C) for more than four weeks without decomposition or loss of activity.

The metathesis of selected benchmark substrates was then examined. The results compiled in Table 1 illustrate the remarkably wide scope of this catalyst: 1) The RCM and enyne variant of the metathesis reaction can be performed efficiently at 0°C (Table 1, entries 2–4); 2) Various degrees of substitution of the double bond are tolerated, and even trisubstituted olefins can be synthesized in good yields at ambient temperature (Table 1, entries 1 and 5); 3) The CM reaction of terminal alkenes and α,β -unsaturated compounds

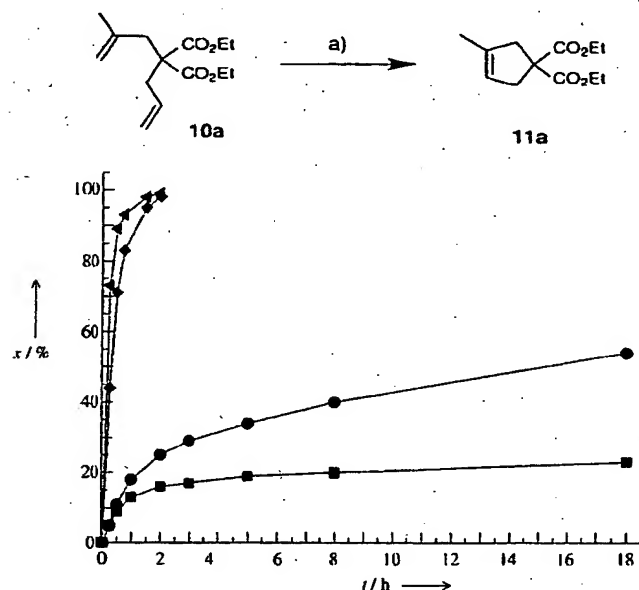


Figure 1. RCM of 10a with precatalysts 1b (Δ , 1 mol %), 2 (\bullet , 2.5 mol %), 3 (\blacksquare , 2.5 mol %), and 9 (\blacklozenge , 1 mol %). a) cat. (1–2.5 mol %), CH_2Cl_2 , room temperature, x = conversion.

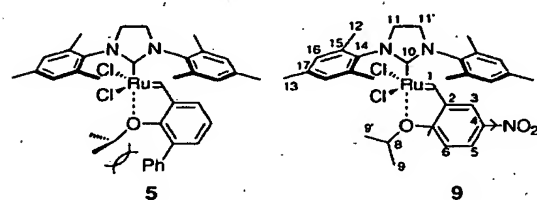
can be also performed at room temperature (Table 1, entries 6–9). The more demanding CM reactions of phenyl vinyl sulfone^[4] (Table 1, entry 8) and acrylonitrile^[7a] (Table 1, entry 9) show that also in this particular case complex 9 is superior to 1b and 2. Most remarkably, the new precatalyst 9 can be used for CM of methacrylonitrile; the transformation is *beyond the scope* of the “second generation” Grubbs’ carbene 1b (Table 1, entry 10).

In conclusion, we have shown that the catalysts related to that of Hoveyda can be significantly improved by changing not only the steric^[11] but also the electronic character of the Ru-chelating isopropoxy fragment. For example, introduction of a strong electron-withdrawing group at the 2-isopropoxy-styrene ring of 2 leads to complex 9, which is equally stable but dramatically more reactive than the parent catalyst 2. We assume that the decrease in the electron density^[13] of the oxygen atom of the isopropoxy fragment reduces its chelating ability, thus facilitating formation of the catalytically active 14-electron Ru–carbene species, and suppressing repeated reassociation to the metal center. Therefore, this mode of catalyst activation is, in fact, similar to that of 4 and 5, in which the increase in steric bulk improves the leaving-group ability of the styrene “ligand” (Scheme 3).^[9] Complex 9 is attractive

Table 1. Comparative investigation of 9.

Entry	Substrate 10	Product 11	Yield using 9 [%] ^[a]	Yield using ref. catalyst [%] ^[a]
1	10a	11a	99 % ^[b] (1 mol %, RT, 2 h)	2: 50 % ^[b] (2.5 mol %, RT, 18 h)
2			98 % (1 mol %, 0 °C, 1 h)	1c: 85 % ^[c] (1 mol %, 80 °C, 1 h)
3			99 % (1 mol %, 0 °C, 1 h)	1b: 99 % ^[d] (1 mol %, RT, 1 h)
4			78 % (2.5 mol %, 0 °C, 8 h)	1b: 99 % ^[d] (1 mol %, RT, 1.5 h)
5			99 % ^[b] (2.5 mol %, RT, 4 h)	
6 ^[e]	10f TBSO-(CH ₂) ₄ -CH=CH ₂		82 % (2.5 mol %, RT, 30 min)	5: 90 % ^[d] (1 mol %, RT, 40 min)
7 ^[f]	10f		95 % (1 mol %, RT, 30 min)	5: 91 % ^[d] (2.5 mol %, RT, 20 min)
8 ^[a]	10f		90 % (2.5 mol %, RT, 16 h)	1b: 85 % ^[b] (5 mol %, 40 °C, 16 h)
9 ^[i]			87 % ^[b] (5 mol %, RT, 30 min)	2: 79 % ^[j] (8 mol %, 40 °C, 6 h)
10 ^[k]	10f		58 % (5 mol %, 40 °C, 16 h)	1b: 0 % ^[b] (5 mol %, 80 °C, 24 h)

[a] Yield of isolated product, unless stated otherwise. [b] Yield determined by GC. [c] Ref. [2g]. [d] Ref. [9b]. [e] Reaction with methyl vinyl ketone (2 equiv). [f] Reaction with methyl acrylate (2 equiv). [g] Reaction with phenyl vinyl sulfone (2 equiv). [h] Ref. [4]. [i] Reaction with acrylonitrile (2 equiv). [j] $E/Z = 1:3$, ref. [7a]. [k] Reaction with methacrylonitrile (4 equiv).



Scheme 3.

from a practical point of view as it is active and easy to obtain in a three-step synthesis. This catalyst operates under very mild conditions (0°C to room temperature) and can be successfully applied in various types of metathesis reactions (RCM, CM, enyne). Further investigations to determine the full scope and limitations of **9** and similar systems are under way.

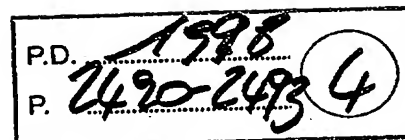
Experimental Section

9: Carbene complex **1b** (153 mg, 0.18 mmol), CuCl (18 mg, 0.18 mmol), and CH₂Cl₂ (10 mL) were placed in a Schlenk tube. A solution of **8** (38 mg, 0.18 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) was then added and the resulting solution was stirred under argon at 30°C for 1 h. After this step, all manipulations were carried out in air with reagent-grade solvents. The reaction mixture was concentrated in vacuo, and the resulting material was purified by column chromatography on silica. Elution with cyclohexane/EtOAc (5:2) led to the isolation of **9** as a green band. The solvent was evaporated, the residue was washed with *n*-pentane and dried under vacuum to afford **9** as a green microcrystalline solid (100 mg, 83%). *R*_f = 0.30 (cyclohexane/EtOAc 8:2); ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 16.42 (s, 1 H; 1-H), 8.46 (dd, *J* = 9.1, 2.5 Hz, 1 H; 5-H), 7.80 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H; 3-H), 7.10 (s, 4 H; 16-H), 6.94 (d, *J* = 9.1 Hz, 1 H; 6-H), 5.01 (sept, *J* = 6.1 Hz, 1 H; 8-H), 4.22 (s, 4 H; 11-H, 11'-H), 2.47 (2 × s, 18 H; 12-H, 13-H), 1.30 ppm (d, *J* = 6.1 Hz, 6 H; 9-H, 9'-H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 289.1 (C1), 208.2 (C10), 156.8 (C7), 150.3, 145.0 (C2), 143.5 (C4), 139.6 (C15), 139.3, 129.8 (C16), 124.5 (C5), 117.2 (C3), 113.3 (C6), 78.2 (C8) 52.0 (C11, C11'), 21.3 (C9, C9'), 21.2 (C12), 19.4 ppm (C13) (where assignments of the NMR signals are given (based on 2D ¹H, ¹³C-chemical shift correlated spectra: GHSQC, GHMBC), they are unambiguous and refer to the arbitrary numbering shown in Scheme 3); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2924, 2850, 1606, 1521, 1480, 1262, 1093, 918, 745 cm⁻¹; HRMS (IE): *m/z* calcd for C₃₁H₃₇N₃O₃Cl₂¹⁰⁰Ru: [*M*⁺] 671.1255, found 671.1229; elemental analysis (%) calcd for C₃₁H₃₇N₃O₃Cl₂Ru (671.63): C 55.44, H 5.55, N 6.26; found: C 55.35; H 5.70, N 6.09.

Received: July 19, 2002 [Z19778]

- [1] For relevant reviews, see: a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 18; b) A. Fürstner, *Angew. Chem.* 2000, 112, 3140; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3012; c) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* 1998, 54, 4413; d) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* 1997, 109, 2124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2037; e) A. Fürstner, *Top. Catal.* 1997, 4, 285; f) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1998, 371; g) M. E. Maier, *Angew. Chem.* 2000, 112, 2153; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 2073.
- [2] a) W. A. Herrmann, M. Speigler, W. C. Schattenmann, T. Westcamp, *Angew. Chem.* 1998, 110, 2631; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 2490; b) W. A. Herrmann, T. Westcamp, L. Ackermann, F. J. Kohl, A. Fürstner, *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 4787; c) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 2674; d) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* 1999, 1, 953; e) M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 749; f) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 6543; g) A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 3236.
- [3] For a comprehensive survey of N-heterocyclic carbenes, see: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 2002, 114, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 1290; b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* 2000, 100, 39; c) A. J. A. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* 1999, 32, 913.
- [4] a) For a recent example from our laboratory, see: K. Grela, M. Bieniek, *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 6425; b) for screening of the catalytic performance of Ru- and Mo-based catalysts in cross-metathesis reactions of α,β-unsaturated sulfones and sulfoxides, see: K. Grela, M. Bieniek, M. Kim, R. Klajn, unpublished results.
- [5] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 8168.
- [6] For a comparative study of the performance of precatalysts **1b** and **2** in the RCM reaction of diallyltosylamide, see: ref. [9a].
- [7] a) S. Randl, S. Gessler, H. Wakamatsu, S. Blechert, *Synlett* 2001, 430; b) S. Imhof, S. Randl, S. Blechert, *Chem. Commun.* 2001, 1692; c) S. Randl, S. J. Connon, S. Blechert, *Chem. Commun.* 2001, 1796.
- [8] Catalysts **1a**, **1b**, and **2** are available from Aldrich Chemical Co.
- [9] a) H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem.* 2002, 114, 832; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 794; b) H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem.* 2002, 114, 2509; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2403.
- [10] K. Grela, M. Tryznowski, M. Bieniek, *Tetrahedron Lett.*, in press.
- [11] Extensive studies described in ref. [9a,b] suggest that a steric bulk adjacent to the chelating isopropoxy moiety of **4** and **5** is the crucial factor required for the unusually high activity of these complexes.
- [12] For example, see footnote 32 in ref. [2g].
- [13] We thank Mr. Michal Barbasiewicz for carrying out some preliminary AM1 calculations.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



XP-000984751

A Novel Class of Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis**

Thomas Weskamp, Wolfgang C. Schattenmann,
Michael Spiegler, and Wolfgang A. Herrmann*

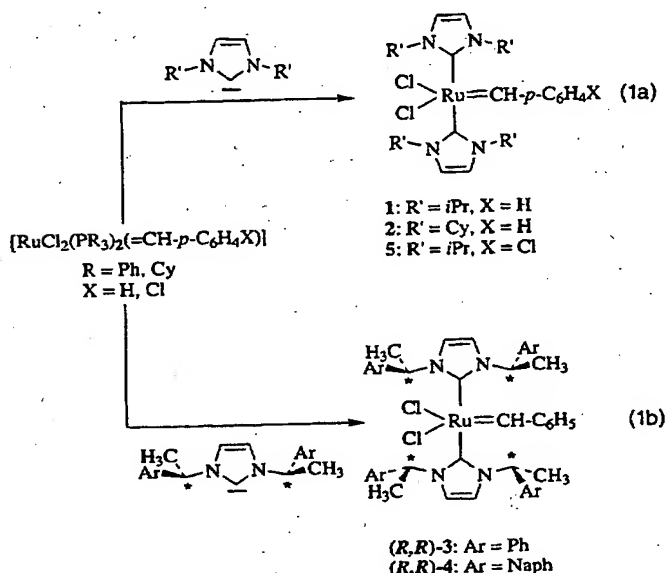
*Dedicated to Professor Heinrich Nöth
on the occasion of his 70th birthday*

Transition metal catalyzed C–C bond formation is a focal issue in both organic synthesis and polymer chemistry.^[1] One of these C–C coupling processes is olefin metathesis encompassing reactions such as ring-opening metathesis polymerization (ROMP), acyclic diene metathesis reaction (ADMET), ring-closing metathesis (RCM), and metathesis of acyclic olefins.^[2] In this area ruthenium–phosphane complexes have conveyed much progress,^[3] since they tolerate polar functional groups. Herein, we report the first ruthenium-based examples of a new class of compounds containing alkylidene groups as well as N-heterocyclic carbenes^[4–6] as ligands and their application as catalysts in olefin metathesis.

The phosphane complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(=\text{CHPh})]$ developed by Grubbs et al.^[3d] reacts with 2.2 equivalents of the appropriate imidazolin-2-ylidene to yield compounds 1–4

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dipl.-Chem. T. Weskamp,
Dr. W. C. Schattenmann, Dipl.-Chem. M. Spiegler
Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München
Lichtenbergstrasse 4, D-85747 Garching (Germany)
Fax: (+49) 89-289-13473
E-mail: lit@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[**] This work was supported by the Fonds der Chemischen Industrie (Ph.D. fellowship to T.W.), the Bayerische Forschungsförderung (Bayerischer Forschungsverbund Katalyse, FORKAT), the Deutsche Forschungsgemeinschaft, and Degussa AG (loans of RuCl_3).



(Cy = cyclohexyl, Naph = 1-naphthyl) as air-stable solids in 80–90% yield [Eq. (1a, b)].^[7] The given complexes can also be prepared in high yields from $[RuCl_2(PCy_3)_2(=CHPh)]$, thus demonstrating the stronger Lewis basicity of N-heterocyclic carbenes as compared to that of trialkylphosphanes. Compounds $(R,R)-3$ and $(R,R)-4$ are promising extensions of the established ruthenium-based metathesis catalysts as they exhibit *chiral* imidazolin-2-ylidene ligands. A single-crystal X-ray analysis of **5** (Figure 1)^[8] reveals a lower degree of

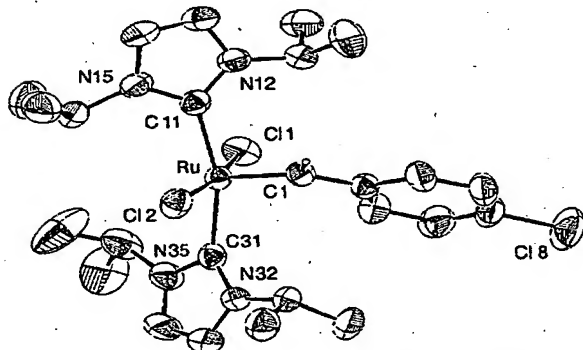


Figure 1. Platon^[9] plot of **5**. Thermal ellipsoids are at 50% probability. All H atoms except at C1 are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Ru–Cl1 2.3995(9), Ru–Cl2 2.3921(8), Ru–C1 1.821(3), Ru–C11 2.107(3), Ru–C31 2.115(3); Cl1–Ru–Cl2 170.32(3), Cl1–Ru–C1 98.37(10), Cl1–Ru–C11 88.26(8), Cl1–Ru–C31 94.76(8), Cl2–Ru–C1 91.14(10), Cl2–Ru–C11 89.21(8), Cl2–Ru–C31 85.14(8), C1–Ru–Cl1 94.48(12), C1–Ru–C31 100.92(13), C11–Ru–C31 163.68(11).

distortion of the square-pyramidal coordination than the analogous phosphane complex $[RuCl_2(PCy_3)_2(=CH-p-C_6H_4Cl)]$.^[3d,10] The Ru–C bond lengths of the alkylidene (1.821(3) Å) and the N-heterocyclic carbene (2.107(3), 2.115(3) Å) moieties, mirror the fundamentally different nature of metal–“carbene” bonds ($\Delta d \approx 0.3$ Å).

Our new compounds show unexpected behavior in solution as demonstrated by their ¹H and ¹³C NMR spectra (Table 1).

Table 1. Selected NMR-spectroscopic data for compounds 1–5.

1: ¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 200 K): δ = 20.33 (1H, s, Ru=CH), 7.15 (2H, br, NCH), 7.03 (2H, br, NCH), 5.97 (2H, m, ³ J _{HH} = 6.4 Hz, NCHMe ₂), 3.73 (2H, m, ³ J _{HH} = 6.4 Hz, NCHMe ₂), 1.64 (12H, d, ³ J _{HH} = 6.4 Hz, NCHMe ₂), 1.11 (6H, d, ³ J _{HH} = 6.4 Hz, NCHMe ₂), 0.75 (6H, d, ³ J _{HH} = 6.4 Hz, NCHMe ₂); ¹³ C NMR (CD ₂ Cl ₂ , 200 K): δ = 295.6 (Ru=CH), 183.5 (NCN), 118.1 and 117.2 (NCH), 52.1 and 50.1 (NCHMe ₂), 24.5, 23.8, 23.8 and 22.4 (NCHMe ₂); ¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 298 K): δ = 20.45 (1H, s, Ru=CH), 7.14 (2H, br, NCH), 7.00 (2H, br, NCH), 6.06 (2H, br, NCHMe ₂), 3.82 (2H, br, NCHMe ₂), 1.64 (12H, br, NCHMe ₂), 0.93 (12H, br, NCHMe ₂); ¹³ C NMR (CD ₂ Cl ₂ , 298 K): δ = 295.6 (Ru=CH), 183.5 (NCN), 118.3 and 117.5 (br, NCH), 52.5 and 50.5 (br, NCHMe ₂), 24.1 (br, NCHMe ₂)
2: ¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 298 K): δ = 20.45 (1H, s, Ru=CH), 7.14 (2H, br, NCH), 7.00 (2H, br, NCH), 6.06 (2H, br, CH of NC ₆ H ₁₁), 3.82 (2H, br, CH of NC ₆ H ₁₁), 1.64 (12H, br, CH ₂ of NC ₆ H ₁₁), 0.93 (12H, br, CH ₂ of NC ₆ H ₁₁); ¹³ C NMR (CD ₂ Cl ₂ , 298 K): δ = 299.4 (Ru=CH), 182.9 (NCN), 118.3 and 117.8 (br, NCH), 59.6 and 57.5 (br, CH of NC ₆ H ₁₁), 35.7, 26.9 and 25.6 (br, CH ₂ of NC ₆ H ₁₁)
(<i>R,R</i>)-3: ¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 200 K): δ = 20.26 (1H, s, Ru=CH), 4.91 (2H, m, NCHMePh), 1.84 (3H, d, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, NCHMePh), 1.51 (3H, d, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, NCHMePh), 1.21 (3H, d, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, NCHMePh); ¹³ C NMR (CD ₂ Cl ₂ , 200 K): δ = 294.7 (Ru=CH), 186.0 and 185.6 (NCN), 141.2, 140.3, 140.1 and 139.9 (<i>ipso</i> -C of NCHMePh), 120.5, 119.9, 119.2 and 118.8 (NCH), 57.6, 57.4, 56.7 and 56.1 (NCHMePh), 22.2, 20.6, 20.4 and 20.3 (NCHMePh); ¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 298 K): δ = 20.43 (1H, s, Ru=CH), 5.09 (2H, br, NCHMePh), 2.02–1.20 (12H, br, NCHMePh); ¹³ C NMR (CD ₂ Cl ₂ , 298 K): δ = 294.8 (Ru=CH), NCN not detected, <i>ipso</i> -C of NCHMePh not detected, 120.5 and 119.5 (NCH), 58.3 and 57.3 (br, NCHMePh), 21.5 (br, NCHMePh)
(<i>R,R</i>)-4: ¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 260 K): δ = 20.90 (1H, s, Ru=CH); ¹³ C NMR (CD ₂ Cl ₂ , 260 K): δ = 299.9 (Ru=CH), 187.2 and 184.7 (NCN), 121.7, 121.0, 119.9 and 118.9 (NCH), 56.7, 56.1, 55.0 and 54.7 (NCHMeNaph), 24.7, 24.3, 21.0 and 20.0 (NCHMeNaph)
5: ¹ H NMR (CD ₂ Cl ₂ , 200 K): δ = 20.33 (1H, s, Ru=CH), 7.15 (2H, br, NCH), 7.03 (2H, br, NCH), 5.97 (2H, m, ³ J _{HH} = 6.4 Hz, NCHMe ₂), 3.73 (2H, m, ³ J _{HH} = 6.4 Hz, NCHMe ₂), 1.64 (12H, d, ³ J _{HH} = 6.4 Hz, NCHMe ₂), 1.11 (6H, d, ³ J _{HH} = 6.4 Hz, NCHMe ₂), 0.75 (6H, d, ³ J _{HH} = 6.4 Hz, NCHMe ₂); ¹³ C NMR (CD ₂ Cl ₂ , 200 K): δ = 295.6 (Ru=CH), 183.5 (NCN), 118.1 and 117.2 (NCH), 52.1 and 50.1 (NCHMe ₂), 24.5, 23.8, 23.8 and 22.4 (NCHMe ₂)

The alkylidene moiety—usually written as a “double bond” (σ donor/ π acceptor)—freely rotates around the Ru–C bond at room temperature. In contrast, the spectra reveal hindered rotation of the Ru–C linkage of the N-heterocyclic carbene ligands—usually written as a “single bond” (σ donor, virtually no π acceptor). Steric hindrance is the only reasonable explanation for this phenomenon.

Complexes 1–4 are remarkably active catalysts in ROMP and RCM; the results of selected ROMP experiments are shown in Figure 2 and Table 2. A striking feature of the catalytic cyclooctene polymerization is the pronounced dependence on the N-heterocyclic carbene ligand. While **1** (M_n = 266 kg mol^{−1}; PDI (polydispersity index): 1.76; 86% *trans*) and **2** (M_n = 205 kg mol^{−1}; PDI: 1.71; 78% *trans*) give polymers in near quantitative yields within one hour at room temperature, virtually no polymer is obtained under the same conditions using (*R,R*)-3, and only a modest yield with (*R,R*)-4. At elevated temperatures, however, (*R,R*)-3 and (*R,R*)-4 unfold higher catalytic activities. This indicates that subtle steric effects can be exploited to tune the catalytic performance much better than with phosphane ligands. The new

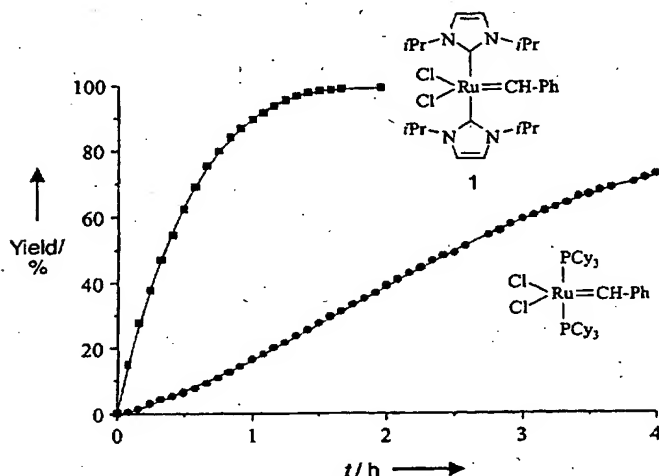


Figure 2. ROMP of cyclooctene. NMR-monitored comparison of **1** and a known ruthenium phosphane catalyst.^[34, 10] $T = 25^{\circ}\text{C}$, 2.50 μmol catalyst in 0.50 mL of CD_2Cl_2 ; [cyclooctene]/[catalyst] = 250/1.

Table 2. ROMP of 2-norbornene and cyclooctene.^[a]

Catalyst	Olefin	T [$^{\circ}\text{C}$]	t [min]	Yield [%]
1	2-norbornene ^[b]	25	1	91
2	2-norbornene ^[b]	25	1	92
1	cyclooctene ^[c]	25	60	84
1	cyclooctene ^[c]	25	120	97
2	cyclooctene ^[c]	25	60	87
(<i>R,R</i>)- 3	cyclooctene ^[c]	25	60	3
(<i>R,R</i>)- 3	cyclooctene ^[c]	60	60	72
(<i>R,R</i>)- 4	cyclooctene ^[c]	25	60	54
(<i>R,R</i>)- 4	cyclooctene ^[c]	60	60	89

[a] Reactions at 25°C : Catalyst (6.30 μmol) in CH_2Cl_2 (0.50 mL); at 60°C : Catalyst (6.30 μmol) in $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (0.50 mL); [b] [norbornene]/[catalyst] = 100/1; [c] [cyclooctene]/[catalyst] = 500/1.

catalysts also show high resistance towards functional groups. Derivatives of norbornene with a variety of polar functionalities (e.g., aldehyde, alcohol, ketone, carboxylic acid, carboxylic ester) are readily polymerized with **1**.^[11]

Recently, a great deal of interest has been devoted to RCM in the total synthesis of natural products.^[12] The perspective of our complexes in RCM is demonstrated for 1,7-octadiene (Table 3). Once again, the activity depends on the N-heterocyclic carbene ligand. Compound **1** is more active than the chiral complex (*R,R*)-**3** at room temperature. Nevertheless, all compounds including the chiral derivatives show quantitative yields at elevated temperatures.

Table 3. RCM of 1,7-octadiene.^[a]

Catalyst	T [$^{\circ}\text{C}$]	t [min]	Yield [%]
(<i>R,R</i>)- 3	25	10	7
1	25	10	51
1	60	10	> 98
2	60	10	> 98
(<i>R,R</i>)- 3	60	10	> 98
(<i>R,R</i>)- 4	60	10	> 98

[a] Reactions at 25°C : Catalyst (6.30 μmol) in CH_2Cl_2 (0.20 mL); at 60°C : Catalyst (6.30 μmol) in $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (0.20 mL); [1,7-octadiene]/[catalyst] = 50/1.

Our results clearly demonstrate that alkylidene complexes of ruthenium-containing N-heterocyclic carbenes complement and extend the known phosphane systems as catalysts in olefin metathesis.^[11] The simple access to chiral metathesis catalysts appears promising for enantioselective metathesis reactions starting from prochiral olefins.^[13]

Experimental Section

General procedure for complexes **1**–**5**: A solution of $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2(\text{CH-P-C}_6\text{H}_4\text{X})_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ or Cy ; $\text{X} = \text{H}$ or Cl) (1.0 mmol) in toluene (20 mL) was treated with a solution of the appropriate 1,3-dialkyl-imidazolin-2-ylidene (2.2 mmol) in toluene (5 mL) and stirred at room temperature for 45 min. The solution was filtered and then concentrated to about 2 mL. Upon addition of pentane (20 mL), a solid was precipitated which was separated from the mother liquor, dissolved in toluene (2 mL) and reprecipitated with pentane. This procedure was repeated twice. Finally, the complex was washed with pentane.

1: Yield: 86%; $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ru}$: calcd: C 53.00, H 6.76, N 9.89; found: C 53.21, H 6.83, N 9.94.

2: Yield: 82%; $\text{C}_{37}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ru}$: calcd: C 61.14, H 7.49, N 7.71; found: C 61.23, H 7.56, N 7.87.

(*R,R*)-**3**: Yield: 83%; $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ru}$: calcd: C 66.33, H 5.69, N 6.88; found: C 66.48, H 5.90, N 6.73.

(*R,R*)-**4**: Yield: 78%; $\text{C}_{61}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ru}$: calcd: C 72.18, H 5.36, N 5.52; found: C 72.34, H 5.46, N 5.45.

5: Crystals were obtained by slow diffusion of hexane into a solution of **5** in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ (5:1). Yield: 89%; $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{Ru}$: calcd: C 47.96, H 6.37, N 9.32; found: C 48.13, H 6.33, N 9.24.

Received: April 30, 1998 [Z11799IE]

German version: *Angew. Chem.* 1998, 110, 2631–2633

Keywords: alkenes • carbenes • homogeneous catalysis • metathesis • ruthenium

- [1] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1996.
- [2] For a recent review see: M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* 1997, 109, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2036–2056.
- [3] a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 3974–3975; b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 9858–9859; c) A. W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. F. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1127–1128; d) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2039–2041; e) W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, S. C. Glander, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1169–1170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1087–1088; f) A. Demonceau, A. W. Stumpf, E. Saive, A. F. Noels, *Macromolecules* 1997, 30, 3127–3136.
- [4] For general reviews see: a) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* 1997, 109, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2162–2187; b) M. Regitz, *Angew. Chem.* 1996, 108, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 725–728.
- [5] a) H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* 1968, 80, 154–155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1968, 7, 141–142; b) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* 1968, 12, P42; c) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 361–363.
- [6] a) W. A. Herrmann, M. Ellison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2371–2374; b) W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* 1996, 108, 2980–2982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 2805–2807.
- [7] Compound **5** is prepared analogously starting from $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH-P-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$.

- [8] Crystal data for 5: $C_{25}H_{37}Cl_3N_4Ru$; $M_r = 601.02$; monoclinic; space group $P2_1/n$ (No. 14); $a = 9.8856(1)$, $b = 17.3298(4)$, $c = 16.5954(3)$ Å; $\beta = 94.3395(12)^\circ$; $V = 2834.90(9)$ Å³; $Z = 4$; $F(000) = 1240$; $\rho_{\text{calcd}} = 1.408$ g cm⁻³; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.6$ cm⁻¹ (crystal size: $0.15 \times 0.10 \times 0.02$ mm); $T = 193$ K; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å; detector: Kappa CCD (Nonius); 9603 data measured ($4.6^\circ < \theta < 25.1^\circ$), unique data = 4911; 3894 observed data [$I > 2.0\sigma(I)$]; hydrogens refined (U_{iso}); $N_{\text{ref}} = 4911$, $N_{\text{par}} = 446$; $R_1 = 0.049$, $wR_2 = 0.081$, $GOF = 1.021$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0379P)^2 + 1.3899P]$ with $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Crystallographic data (excluding structure factors) for the structure reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC-101497; copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: (+44)1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [10] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- [11] W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, T. Weskamp (Hoechst R&T), DE 19815275.2, **1998**.
- [12] a) Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 170–172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 166–168; b) D. Meng, D. S. Su, A. Balog, P. Bertinato, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, Y. H. Zheng, T. C. Chou, L. He, S. B. Horwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2733–2734; c) D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Böhm, M. Cordes, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 543–544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 523–524; d) A. Fürstner, K. Langemann, *Synthesis* **1997**, 792–803.
- [13] a) O. Fujimura, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2499–2500; b) J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041–4042.